PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-143350

(43)Date of publication of application: 03.06.1997

(51)Int.Cl.

COSL 67/02 COSK 3/04 COSK 5/15 COSK 5/3492 COSK 5/521 COSK 7/14

(21)Application number: 07-332741

(71)Applicant: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

27.11.1995

(72)Inventor: KOYAMA HIROSHI

HIROBE KAZUFUMI

(54) FLAME-RETARDANT POLYESTER RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant polyester resin composition which is free from any halogen, has high flame retardancy, excellent mechanical strengths, impact resistance, heat resistance, humidity resistance, flowability, heat stability and blackness and scarcely undergoes a viscosity change even when it stays at high temperatures.

SOLUTION: This flame-retardant polyester resin composition comprises 15-97wt.% thermoplastic polyester resin, 2-35wt.% melamine/cyanuric acid adduct, 0.05-10wt.% compound having two or more functional groups, 1-30wt.% phosphorus flame retardant, 0.01-0.4wt.% carbon black having a mean particle diameter of 0.2µm or below and a dibutyl phthalate absorption of 400ml/100g or below and 0-50wt.% (the total is 100wt.%) glass fiber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-143350√

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int.Cl.		識別記号	庁内整理番号	FΙ					技術表示箇所
C08L	67/02	КJZ		C 0	8 L	67/02		КJZ	
C08K	3/04	КJQ		CO	8 K	3/04		КJQ	
	5/15	КJW				5/15		КJW	
	5/3492					5/3492			
	5/521	KKD				5/521		KKD	
			審查請求	未請求	諸	R項の数5	FD	(全 11 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	•	特顧平7-332741		(71)	出願	人 00000	0941		
						鐘淵化	上学工業	株式会社	
(22)出顧日		平成7年(1995)11	月27日			大阪府	大阪市	北区中之島 3	丁目2番4号
				(72)	発明	者 小山	央		
						兵庫県	尼崎市	東園田町9-	41 — 1
				(72)	発明	者 広部	和史		
						大阪府	大阪市	北区本庄西3	丁目 2 -25-
						307			
				(74)	代理.	人 弁理士	一伊丹	健次	
				ļ					

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリエステル樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 非ハロゲンでかつ高度な難燃性、優れた機械的強度、耐衝撃性、耐熱性、耐湿性、流動性、熱安定性、耐トラッキング性、黒色性を有するとともに高温で滞留させても粘度変化の起こりにくい難燃性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂 15~97重量%、(B) メラミン・シアヌル酸付加物 2~35重量%、(C) 官能基を2個以上有する化合物 0.05~10重量%、(D) リン系難燃剤 1~30重量%、(E) 平均粒径が 0.2 μ m以下でかつジプチルフタレート吸油量が 400 ml/100g以下であるカーポンプラック 0.01~0.4重量%、及び(F) ガラス繊維0~50重量%(合計で 100重量%)からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分(A)~(F)(合計で100 重量%)からなることを特徴とする難燃性ポリエステル 樹脂組成物。

- (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂15~97重量%、
- (B) メラミン・シアヌル酸付加物2~35重量%、
- (C) 官能基を 2 個以上有する化合物 0.05~10重量%、(D) リン系難燃剤 1~30重量%、(E) 平均粒径が 0.2 μ m以下でかつジブチルフタレート吸油量が 400 ml/100 g以下であるカーボンブラック 0.01~0.4重量%、(F) ガラス繊維 0~50重量%。

【請求項2】

(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂がポリ

(式中、R $1 \sim$ R 1 2 はそれぞれ独立して水素原子またはC $1 \sim$ C 2 のアルキル基、Y は直接結合またはC $1 \sim$ C 2 のアルキレン基、- S - S - S - S - C -

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、非ハロゲンでかつ 高度な難燃性、優れた機械的強度、耐衝撃性、耐熱性、 耐湿性、流動性、熱安定性、耐トラッキング性、黒色性 を有するとともに高温で滞留させても粘度変化の起こり にくい難燃性ポリエステル樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】ポリアルキレンテレフタレートなどに代表される熱可塑性ポリエステル樹脂は、その優れた特性から電気及び電子機器部品ならびに自動車部品などに広く使用されている。近年、特に電気および電子機器部品分野では、火災に対する安全性確保するため、UL-94(米国アンダーライターズラボラトリー規格)V-0に適合するような高度な難燃性が要求される例が多く、このため種々の難燃剤が検討されている。

【0003】熱可塑性ポリエステル樹脂に難燃性を付与する場合、一般的に、難燃剤としてハロゲン系難燃剤が、必要に応じて三酸化アンチモン等の難燃助剤と併用して用いられている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤は難燃化効果は大きいものの、樹脂加工時にハロゲン系難燃剤の分野によって生成したハロゲン化合物がコンパウンド用押出機のシリンダーや成形用金型の表面などを腐食させたり、また電気・電子部品用途においては金属部品を腐食させ、接点不良や導通不良等のトラブルを引き起こしたりする。このため、ハロゲン系難燃剤を全く使用しないで難燃化する方法が検討されている。このような難燃剤の1つとして、水酸化アルミニウムや水酸化50

2 アルキレンテレフタレート樹脂である請求項1記載の難 燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂である請求項2記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 (C) 官能基を2個以上有する化合物が ジエポキシ化合物である請求項1~3のいずれか1項に 記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 (D) リン系難燃剤が下記一般式(I) 10 で表される化合物である請求項1~4のいずれか1項に 記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

R8) :

(I)

【化1】

マグネシウム等の無機系難燃剤が知られている。しかしながら、これら無機系難燃剤は、その難燃化効果が著し りく小さいため、高度な難燃性を得るためには多量に添加する必要があり、このため樹脂本来の特性が損なわれる という問題があった。

【0004】一方、ハロゲンを含まない難燃剤として、リン系難燃剤や、トリアジン化合物(例えばメラミン・シアヌル酸付加物)等のチッソ系難燃剤の使用が種々検討されている。リン系難燃剤に関しては、一般的なものにトリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフエート、トリクレジルホスフェート等があげられるが、熱可塑性ポリエステル樹脂の耐熱性や物性の低下、

30 高温条件下におけるこれらリン系難燃剤の揮発、ブリードの問題があるため、近年リン酸エステルの縮合物等比較的分子量の大きいリン系難燃剤が検討されている。このようなリン系難燃剤を使用した難燃性樹脂組成物としては特公昭51-19858号公報、特公昭51-39271号公報、特開昭52-102255号公報等があげられる。

【0005】一方、トリアジン化合物等のチッソ系難燃剤を使用した難燃性樹脂組成物としては、例えば特開昭50-105744号公報、特公昭60-33850号公報、特公昭59-50184号公報、特公昭62-39174号公報等があげられ、難燃性とともに電気的性質、潤滑性、可塑性、着色性、表面平滑性、染色性をも改善する方法が開示されている。さらに、UL-94V-0に適合するような高度な難燃性を達成するために、両者の難燃剤を併用する方法が種々検討されており、例えば、特開平3-281652号公報にはポリアルキレンテレフタレート樹脂にメラミン・シアヌル酸付加物とりン系難燃剤を併用する方法が開示されている。また、特開平5-70671号公報や特開平6-157880号公報には、メラミン・シアヌル酸付加物ととも

に特定のリン系難燃剤を使用することにより、難燃性、 有毒ガスの発生、腐食性を改善する方法が開示されてい る。特開平5-287119号公報では、特定の平均粒 子径を有するトリアジン化合物を使用することにより、 成形品の表面性をも改善する方法が開示されている。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、トリア ジン化合物等のチッソ系難燃剤を、高度な難燃性を達成 するに必要な量を添加した場合に、熱可塑性ポリエステ ル樹脂との相溶性が低いために、機械的強度、耐衝撃 性、耐熱性、耐湿性、流動性などの特性が損なわれると いう問題があった。この問題に対し、本発明者らは官能 基を2個以上有する化合物を併用することにより、上記 問題を改善した難燃性樹脂組成物が得られることを見い だした(特開平7-196843号公報、特願平5-3 38036号公報、特願平6-251926号公報)。 しかしながら、この方法では得られた樹脂を高温で長時 間滞留させると、樹脂の粘度が上昇し、流動性が徐々に 悪化してしまう問題があった。また、高度な電気的性質 が要求される分野の中でも、プレーカー部品、モーター 部品、電源コンセント等の用途においては、部品組立て 程における識別色として、とりわけ黒色に着色した樹脂 組成物が要求される場合が多々あるが、この要求に応え るべく、従来黒色顔料としてごく一般的なカーボンブラ ックを配合したところ、樹脂組成物の電気的性質、特に 耐トラッキング性が著しく低下し、その結果、耐トラッ キング性と黒色度のパランス化が極めて困難になること が判明した。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上のような問題を改善するべく鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことに、熱可塑性ポリエステル樹脂にリン系難燃剤、メラミン・シアヌル酸付加物、官能基を2個以上有する化合物を併用するとともに、特定のカーボンブラックを使用することで上記諸問題が改善され、非ハロゲンでかつ高度な難燃性、優れた機械的強度、耐衝撃性、耐熱性、耐湿性、流動性、熱安定性、耐トラッキング性、黒色性を有するとともに高温で滞留させても粘度変化の起こりにくい難燃性樹脂組成物が得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、下記成分(A)~ (F)(合計で100重量%)からなることを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物を内容とするものである。

- (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂15~97重量%、
- (B) メラミン・シアヌル酸付加物 2~35 重量%、
- (C) 官能基を2個以上有する化合物0.05~10重量%、(D) リン系難燃剤1~30重量%、(E) 平均粒径が0.2 μ m以下でかつジプチルフタレート吸油量が400ml/100g以下であるカーボンプラック0.

01~0. 4重量%、(F) ガラス繊維0~50重量%。

4

【0009】本発明で使用する熱可塑性ポリエステル樹 脂(A)とは、酸成分としてテレフタル酸などの2価の 酸またはエステル形成能を持つそれらの誘導体を用い、 グリコール成分として炭素数2~10のグリコール、そ の他の2価のアルコールまたはエステル形成能を持つそ れらの誘導体などを用いて得られる飽和ポリエステル樹 脂をいう。これらの中でも加工性、機械的性質、電気的 10 性質、耐熱性などのパランスに優れるという点で、ポリ アルキレンテレフタレート樹脂が好ましい。これらポリ アルキレンテレフタレート樹脂の具体例としては、ポリ エチレンテレフタレート樹脂、ポリプチレンテレフタレ ート樹脂、ポリヘキサメチレンテレフタレート樹脂、ポ リシクロヘキサンジメチレンテレフタレート樹脂があげ られ、これらの中でも耐熱性、耐薬品性が優れる傾向に あるという点で特にポリエチレンテレフタレート樹脂が 好ましい。

【0010】本発明で使用する熱可塑性ポリエステル樹 脂(A)は、必要に応じ、好ましくは20重量%以下、 特に好ましくは10重量%以下の割合で、他の成分を共 重合することができる。共重合成分としては、公知の酸 成分、アルコール成分及び/またはフェノール成分、あ るいはエステル形成能をもつこれらの誘導体が使用でき る。酸成分としては炭素数8~22の2価以上の芳香族 カルボン酸、炭素数4~12の脂肪族カルボン酸、さら には炭素数8~15の脂環式カルボン酸、及びエステル 形成能をもつこれらの誘導体等があげられる。具体的に は、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボ ン酸、ピス (p-カルポキシフェニル) メタンアントラ センジカルボン酸、4,4′-ジフェニルジカルボン 酸、1, 2-ピス (フェノキシ) エタン-4, 4'-ジ カルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジ ピン酸、セパシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン 酸、マレイン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロ メリット酸、1、3-シクロヘキサンジカルボン酸、 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、およびエステル 形成能を有するこれらの誘導体等があげられる。

【0011】アルコール成分及び/またはフェノール成 40 分としては、炭素数3~15の2価以上の脂肪族アルコール、炭素数6~20の2価以上の脂環式アルコール、炭素数6~40の2価以上の芳香族アルコールまたはフェノール、及びエステル形成能をもつこれらの誘導体等があげられる。具体的には、プロパンジオール、プタンジオール、ヘキサンジオール、デカンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジオール、2,2′ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2,2′ービス(4ーヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ハイドロキノン、グリセリン、ペンタエリスリトール、及びエステル形成能をもつ

これらの誘導体等があげられる。また、p-オキシ安息 香酸、p-ヒドキシエトキシ安息香酸等のオキシ酸、及 びエステル形成能をもつこれらの誘導体、 ε - カプロラ クトン等の環状エステル等も使用することができる。

【0012】さらにポリオキシアルキレングリコール単 位を一部共重合させてもよい。ポリオキシアルキレング リコールの具体例としては、ポリエチレングリコール、 ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコ ール、及びこれらのランダムまたはプロック共重合体、 ビスフェノール化合物のアルキレングリコール(ポリエ チレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテ トラメチレングリコール、及びこれらのランダムまたは プロック共重合体等) 付加物等の変性ポリオキシアルキ レングリコール等があげられる。これらの中では、共重 合時の熱安定性が良好で、本発明の樹脂組成物からえら れる成形品の耐熱性があまり低下しにくい等の理由か ら、分子量が500~2000ピスフェノールAのポ リエチレングリコール付加物が特に好ましい。これら熱 可塑性ポリエステル樹脂 (A) は単独または2種以上併 用され、その量は15~97重量%、好ましくは20~ 90重量%である。15重量%未満では熱可塑性ポリエ ステル樹脂が本来有する優れた特性を発揮することがで きず、97重量%を越えると本発明の目的である優れた 特性を付与した難燃性ポリエステル樹脂組成物を得るこ とができない。

【0013】上記熱可塑性ポリエステル樹脂の製造方法 は、公知の重合方法、例えば溶融重縮合、固相重縮合、 溶液重合等によって得ることができる。また、重合時に 樹脂の色調を改良するため、リン酸、亜リン酸、次亜リ ン酸、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸トリ メチル、リン酸メチルジエチル、リン酸トリエチル、リ ン酸トリイソプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ フェニル等の化合物の1種又は2種以上を添加してもよ . LJ

【0014】さらに、得られた熱可塑性ポリエステル樹 脂の結晶化度を高めるために、重合時に、通常よく知ら れた有機または無機の各種結晶核剤を、単独または2種 以上併用して用いてもよい。

【0015】前記熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度 (フェノール/テトラクロロエタンが重量比で1/1の 混合溶媒中、25℃で測定)は0.4~1.2であるの が好ましく、特に $0.6 \sim 1.0$ であるのが好ましい。 前記固有粘度が 0. 4未満では機械的強度や耐衝撃性が 低下する傾向があり、1.2を超えると流動性が低下す る傾向があり、好ましくない。

【0016】本発明で使用するメラミン・シアヌル酸付 加物(B)とは、メラミン(2.4.6-トリアミノー 1, 3, 5-トリアジン) とシアヌル酸(2, 4, 6-トリヒドロキシー1、3、5-トリアジン)及び/また はその互変異体が形成する化合物である。メラミン・シ 50 3-フェニレン)ーピス (2-オキサゾリン)、2,

アヌル酸付加物は、メラミンの溶液とシアヌル酸の溶液 を混合して塩を形成させる方法や一方の溶液に他方を加 えて溶解させながら塩を形成させる方法等によって得る ことができる。メラミン・シアヌル酸の混合比には特に 限定はないが、熱可塑性ポリエステル樹脂の熱安定性を 損ないにくいためには等モルに近い方がよく、特に1: 1が好ましい。また、添加する熱可塑性ポリエステル樹 脂の成形加工性、物性を低下させにくい等の理由から、 メラミン・シアヌル酸付加物 (B) の平均粒径は0.0 $1\sim100\mu$ mが好ましく、特に0. $5\sim10\mu$ mが好 ましい。メラミン・シアヌル酸付加物の添加量は2~3 5重量%、好ましくは5~30重量%である。2重量% 未満では難燃性、耐トラッキング性が低下し、35重量 %を超えると機械的強度、耐衝撃性が低下する。

6

【0017】本発明で使用する官能基を2個以上有する 化合物(以下、官能基含有化合物という)(C)は、メ ラミン・シアヌル酸付加物(B)によって難燃性、電気 的性質、潤滑性、可塑性、着色性、平面平滑性、染色性 を付与された熱可塑性ポリエステル樹脂の機械的強度、 耐衝撃性、耐湿性、耐熱性等をあまり低下させないため に使用するものである。前記官能基含有化合物 (C) は、メラミン・シアヌル酸付加物(B)と熱可塑性ポリ エステル樹脂(A)との親和性、相溶性を改善し、その 結果、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)中でのメラミン ・シアヌル酸付加物 (B) の分散性および密着性を改善 しているものと考えられる。前記官能基含有化合物

(C) における官能基の種類としては、エポキシ基、カ ルポン酸無水物基、イソシアネート基、オキサゾリン 基、カルポジイミド基、アルデヒド基、カルポキシル 基、アジリジニル基、シアネート基があげられ、これら の基は1種又は2種以上含まれていてもよい。前記官能 基含有化合物(C)における官能基の数としては、前述 のごとく2個以上であることがメラミン・シアヌル酸付 加物(B)と熱可塑性ポリエステル樹脂(A)との結合 性の観点から必要であるが、2~3個であることが特に 好ましい。

【0018】前記官能基含有化合物(C)の具体例をあ げると、エポキシ基を有する化合物としては、例えばビ スフェノールA型、ピスフェノールS型、ピフェニル 型、フェノールノポラック型、ポリグリシジルアミン型 等のエポキシ樹脂、レゾルシンジグリシジルエーテル、 テレフタル酸ジグリシジル等のジグリシジル化合物等 が、また酸無水物基を有する化合物としては、例えば無 水ピロメリット酸、無水メリット酸等の酸無水物基を2 **固以上有する化合物等が、またイソシアネート基を有す** る化合物としては、例えばフェニレンジイソシアネー ト、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシア ネート等のジイソシアネート化合物が、またオキサゾリ ン基を有する化合物としては、例えば2、2′-(1、

2'-(1、4-フェニレン)-ピス(2-オキサゾリ ン) 等のピスオキサゾリン化合物が、またカルボジイミ ド基を有する化合物としては、例えば、フェニレンジイ ソシアネートやトルエンジイソシアネート等か誘導され るカルボジイミド化合物が、またアルデヒド基を有する 化合物としては、例えば1、4-ジアルデヒドベンゼン 等のジアルデヒド化合物が、またカルボキシル基を有す る化合物としては、例えばテレフタル酸、ジフェン酸等 のジカルボン酸化合物が、またアジリジニル基を有する 化合物としては、例えばトリスアジリジニルホスフィン オキシド、トリメチロールプロパン-トリーβ-アジリ ジニルプロピオネート等のジアジリジニル化合物があげ られる。これらは単独または2種以上組み合わせて用い てもよい。前記官能基含有化合物(C)の中でも、メラ ミン・シアヌル酸付加物(B)と熱可塑性ポリエステル 樹脂(A)との結合性の観点から特にジエポキシ化合物 が好ましい。

【0019】前記官能基含有化合物(C)の分子量等について特に限定は無いが、成形加工中での揮発性とメラミン・シアヌル酸付加物(B)および熱可塑性ポリエステル樹脂(A)との結合性の観点から分子量は100~1000のものが好ましく、また作業性の観点から常温での粘度が1000ポイズ以下の液体または常温で紛体のものが好ましい。これら官能基含有化合物(C)の添加量は、0.05~10重量%、好ましくは0.1~5重量%である。添加量が0.05重量%未満であると機

【0023】(式中、R1~R12はそれぞれ独立して水素原子またはC1~C4のアルキル基、Yは直接結合またはC1~C3のアルキレン基、-S-、-SO2-、-O-、-CO-もしくは-N=N-である2価の結合基、nは0または1を示す。)で表される縮合リン酸エステルが好ましい。前記一般式(I)中、R1~R5のうち少なくとも1つの基が炭素数1~4のアルキル基及び/またはR6~R10のうち少なくとも1つの基が炭素数1~4のアルキル基である場合は、より一層熱安定性が優れるという理由で特に好ましい。また、この場合は分子量が大きくなるため、より一層揮発性が低くなるという点からも好ましい。

【0024】前記縮合リン酸エステルの具体例としては、例えば、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、ハイドロキノンビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジフェニル)ホスフェー

械的強度、耐衝撃性、耐熱性、耐湿性が低下し、10重量%を超えると作業性、流動性が低下し、高温滞留時の 粘度変化が大きくなる。

R

【0020】本発明で使用するリン系難燃剤(D)とし ては、分子中にリン原子を含み、熱可塑性ポリエステル 樹脂の成形加工中における分解、揮散が少ないものであ れば特に制限はなく、例えば、炭素数1~12、好まし くは1~8の直鎖または分岐した脂肪族基、芳香族基、 脂環式基を有するアルコールまたはフェノールのホスフ エート化合物、ホスホネート化合物等の有機リン系化合 物、含窒素有機リン系化合物、無機リン系化合物等があ げられる。前記リン系難燃剤(D)の具体例としては、 例えば、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニ ルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート等の モノリン酸エステル、ポリリン酸アンモニウム、ポリリ ン酸アミド、赤リン、リン酸グアニジン、ジアルキルヒ ドロキシメチルホスホネート、例えば後述する一般式 (1) で表されるような縮合リン酸エステル等があげら れる。

20 【0021】前記リン系難燃剤の中でも、成形加工時に それ自体が低揮発性でかつ熱安定性が良好で、しかも熱 可塑性ポリエステル樹脂(A)の熱安定性、物性を損な いにくい等の理由から一般式(I):

【0022】 【化2】

ト、レゾルシノールビス(ジクレジル)ホスフェート、ハイドロキノンビス(ジクレジル)ホスフェート、下記一般式(II)で表されるビスフェノールAピス(ジクレジル)ホスフェート(以下、BABCPという)、下記一般式(III)で表されるレゾルシノールビス(ジー2,6ーキシリル)ホスフェート(以下、RBXPという)、下記一般式(IV)で表されるハイドロキノンビス(ジー2,6ーキシリル)ホスフェート(以下、HqBXPという)、ビスフェノールAピス(ジー2,6ーキシリル)ホスフェートおよびこれらの縮合物があげられる。これらの中でも、BABCP、RBXPおよびHqBXPが、熱安定性に優れかつ低揮発性であるため、特に好ましい。

[0025] [化3]

$$(\bigcirc P - 0 \xrightarrow{P} P - 0 \xrightarrow{CH_3} 0 \xrightarrow{CH$$

[0026]

20

【0028】上記リン系難燃剤(D)の添加量は1~30重量%、好ましくは2~20重量%である。添加量が1重量%未満であると難燃性、流動性が低下し、30重量%を超えると機械的強度、耐衝撃性、耐熱性が低下する。

【0029】本発明で使用するカーボンプラック(E) としては、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等 の公知の方法によって製造されるものを使用することが できる。前記カーボンブラック(E)のジブチルフタレ ート吸油量(アイソトープメーターを使用し、粉末状力 ーポンプラックにジプチルフタレートを添加した時の最 大トルク70%から求めたカーボンプラック100g当 りのジプチルフタレート量)は、400ml/100g以 下、好ましくは350回/100g以下である。カーボ ンプラック(E)のジプチルフタレート吸油量が400 ml/100gを超えると機械的強度、難燃性が低下す る。前記カーボンブラック (E) の平均粒径は0.2 μ m以下、好ましくは 0.15μ mである。カーボンプラ ック(E)の平均粒径が0.2μmを超えると黒色性が 低下する。カーボンプラック(E)の添加量は、0.0 1~0. 4重量%、好ましくは0. 05~0. 3重量% である。添加量が0.01重量%未満であると黒色性が 低下し、0.4重量%を超えると耐トラッキング性が低 下する。

【0030】また、作業性を高めるために、予め多量のカーボンブラックを熱可塑性ポリエステル樹脂及び/または本発明の効果を損なわない範囲でその他の樹脂と混練し、これを本発明の難燃性樹脂組成物に混合してもよい。また、予め混練する際には、樹脂の劣化を防ぐために各種安定剤を添加してもよい。

【0031】カーボンブラックと樹脂とを予め混合する際には、樹脂とカーボンブラックとの割合は、5重量%/95重量%~70重量%/30重量%が好ましい。5重量%/95重量%よりもカーボンブラックが少ないと予め混練することにより樹脂の劣化が進行し、70重量%/30重量%よりもカーボンブラックが多いと混練時の加工が困難になり好ましくない。

【0032】特に、黒色性をさらに向上させる必要がある場合は、カーボンブラック以外の黒顔料を併用することができる。ただし、この場合、上記黒顔料は、添加に

より本発明の難燃性樹脂組成物の耐トラッキング性を低下させないことが必要である。カーポンプラック以外の 黒顔料として一般的に使用されている化合物のなかで も、本発明の難燃性樹脂組成物の耐トラッキング性を低 下させずに黒色性を向上できる黒顔料として、無機系黒 顔料としてはチタンプラックと一般に称される酸化チタン系化合物、酸化コバルト系化合物、鉄黒と一般に称される酸化チタ れる酸化鉄系化合物等の金属酸化物系黒顔料が、また有 機系黒顔料としてはアジン系化合物およびその変性物が 使用できる。前記カーボンプラック以外の黒顔料は、カ ーポンプラックに加え、単独または2種以上併用しても よい。

10

【0033】本発明で、必要に応じて使用するガラス繊維は(F)は、通常一般的に使用されている公知のガラス繊維を用いることができるが、作業性の観点で、集束剤にて処理されたチョップドストランドガラス繊維を用いるのが好ましい。また、樹脂とガラス繊維との密着性を高めるため、ガラス繊維の表面をカップリング剤で処理したものが好ましく、バインダーを用いたものであっ30 てもよい。

【0034】前記カップリング剤としては、例えば、ァーアミノプロピルトリエトキシシラン、ァーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物が、またバインダーとしては、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が好ましく使用されるが、これらに限定されるものではない。これらガラス繊維は単独または2種以上併用することができる。

【0036】前記ガラス繊維(F)の使用量は、0~5 0重量%であり、1~48重量%が好ましく、5~45 重量%が特に好ましい。使用量が50重量%を越えると 50 流動性が低下する。

12 合物 (C) の溶媒希釈液をス

【0037】本発明の難燃性樹脂組成物には、必要に応じて、さらに他の難燃剤、特にマグネシウム系、スズ系、亜鉛系化合物等を含有する無機系難燃剤、難燃補助剤、強化剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、結晶核剤、帯電防止剤、充填剤、滑剤、可塑剤、他のポリマー等の各種無機系ないし有機系化合物の1種又は2種以上を本発明の目的を損なわない程度に配合することができる。

【0038】本発明の難燃性樹脂組成物は種々の方法で混合して製造することができる。例えば、通常の攪拌混合して製造することができる。例えば、通常の攪拌混合機に各成分、添加剤を入れて、攪拌混合し、さらに押出機で溶融混練する方法等で得ることができる。ガラス繊維の添加方法は特に限定はないが、優れた補強効果が得られるという理由で、ガラスフィーダーを用いて、押出機途中から添加する方法が好ましい。この各成分を攪拌混合する方法としては、作業の簡便性ならびにメラミン・シアヌル酸付加物(B)と官能基含有化合物(C)との結合性を損ないにくいという理由から、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)と官能基含有化合物(C)とを攪拌混合した後、残りの成分を混合することが好ましい。なお、リン系難燃剤(C)が液体である場合は、押出機の途中から液体供給ポンプ等を用いて添加することが好ましい。

【0039】また、まず官能基含有化合物(C)でメラミン・シアヌル酸付加物(B)の表面処理を行った後、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)およびリン系難燃剤

(D) と混合してもよい。メラミン・シアヌル酸付加物(B) をあらかじめ官能基含有化合物(C) で表面処理すると、官能基含有化合物(C) の使用によるメラミン・シアヌル酸付加物(B) と熱可塑性ポリエステル樹脂(A) との親和性および相溶性を改善し、熱可塑性ポリエステル樹脂(A) 中でのメラミン・シアヌル酸付加物(B) の分散性および密着性の改善効果に対する信頼性が向上する。

【0040】前記表面処理の方法は、メラミン・シアヌ ル酸付加物(B)、官能基含有化合物(C)を使用する 限り特に限定はなく、通常の無機充填剤等の表面処理で 行われる方法等を用いることができる。例えば、高速攪 拌ミキサー、フラッシュミキサー、エアープレンダー、 リポンプレンダー、ダブルコーンミキサー、V字型ミキ サー、パグミキサー、ロータリーミキサー等の混合機に メラミン・シアヌル酸付加物(B)と官能基含有化合物 (C) またはその溶媒希釈液とを入れ、5~20分混合 した後、必要に応じて乾燥することによって官能基含有 化合物(C)で表面処理されたメラミン・シアヌル酸付 加物(B)が得られる。また、メラミン・シアヌル酸付 加物(B)を溶媒に分散させてスラリー状とし、これを 攪拌しながら官能基含有化合物 (C) を加え、前記混合 機にて攪拌後、分別して、乾燥することによっても、さ らに、例えば高温状態にあるメラミン・シアヌル酸付加 物(B)に官能基含有化合物(C)の溶媒希釈液をスプレーにより添加することによっても得ることができる。 $\{0041\}$ 前記方法の中でも、作業の簡便性ならびにメラミン・シアヌル酸付加物(B)と官能基含有化合物(C)との結合性を損ないにくいという理由から、高速攪拌ミキサーにメラミン・シアヌル酸付加物(B)と官能基含有化合物(C)とを入れて混合する方法が好ましい。上記方法で得られる官能基含有化合物(C)で表面処理されたメラミン・シアヌル酸付加物(B)の平均粒径は $0.01\sim100\mu$ mが好ましく、特に $0.5\sim10\mu$ mが好ましい。

【0042】本発明の組成物は各種の成形法により種々の形態、例えば各種成形品、シート、パイプ、ボトル等の成形することができる。また、本発明の組成物は高度な難燃性を有し、かつその他の特性とのバランスが良好であるため、家電、OA機器等の電子・電気部品等の射出成形品等に好適に使用される。特に、優れた絶縁破壊強度、耐アーク性、耐トラッキング性等の電気特性を活かした用途として、ブレーカー部品、スイッチ部品、モクター部品、イグニッションコイルケース、電源プラグ、電源コンセント、コイルボビン、コネクターターミナル、ヒューズケース等に好適に使用される。

[0043]

【実施例】次に実施例をあげて本発明の組成物を具体的 に説明するが、本発明はこれに限定されるものではな い。

【0044】実施例1

熱可塑性ポリエステル樹脂(A)として固有粘度(フェ ノール/テトラクロロエタンが重量比で1/1である混 合溶媒中、25℃で測定、以下同様)が0.65dl/g で充分に乾燥したポリエチレンテレフタレート(以下P ETと記す) 40. 4重量%、官能基含有化合物 (C) としてピスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエ ポキシ株式会社製 エピコート828)を1.5重量% を配合し、リボンプレンダーで3分間攪拌混合し、つい でメラミン・シアヌル酸付加物 (B) (平均粒径1 µ m、分子量255、窒素含有量49.4%、分解温度4 50℃) 15重量%、リン系難燃剤としてレゾルシノー ルピス(ジー2,6-キシリル)ホスフェート(II) (RBXP) (大八化学株式会社 PX-200) 12 重量%、カーポンプラック(E)として平均粒子径15 nm、ジプチルフタレート吸油量が60ml/100gであ るカーポンプラック (e-1) 0. 1重量%、酸化防止 剤(テトラキスメチレン-3,5-ジ-t-ブチル-4 -ヒドロキシハイドロシンナメートメタン)を1.0重 量%を加えて3分間攪拌混合した。さらにガラス繊維 (F) として繊維長3mm、直径11 μm、アミノシラン

(F) として繊維長3㎜、直径11μm、アミノシラン 処理したガラス繊維を30重量%を加え、ペント式45 ㎜ φ 同方向2 軸押出機を用いて、255~280℃で溶 融混練し、ペレット化した。ガラス繊維はガラスフィー

ダーを用いて押出機の途中から添加した。

【0045】得られたペレットを140℃で4時間乾燥後、下記方法に従い、流動性、高温滞留時の粘度変化を測定した。また、射出成形機を用いて、シリンダー温度270℃、金型温度100℃にて試験片を作成の上、下記方法に従い、難燃性、機械的強度、耐衝撃性、耐熱性、耐湿性、耐トラッキング性、黒色性を評価した。結果を表1に示す。

【0046】<難燃性>UL-94規格に従って、厚さ 1/16インチの難燃性を測定した。なお、難燃性評価 結果におけるnot-VはUL-94規格不適合である ことを示す。

【0047】<機械的強度>ASTM D-638に従

って、厚さ1/8インチの引張強度を測定した。

【0048】 <耐衝撃性>ASTM D-256に従って、厚さ1/4インチ (ノッチ付き) のアイゾット衝撃 強度を測定した。

14

【0049】 <耐熱性>ASTM D-648に従って、厚さ1/4インチ、荷重1.82MPaのHDT (熱変形温度) を測定した。

【0050】<耐湿性>ASTM D-638に従って、湿熱処理(90℃、相対湿度100%RH、72時 10 間)後の試験片の引張強度を測定し、以下の式に従って、引張強度保持率を求めた。

[0051]

引張強度保持率(%)=

×100

湿熱処理後前引張強度

温熱処理後の引張強度

【0052】<流動性>JIS K-7210に従って、280℃、予熱時間5分のB法フロー値を測定した。

た。 【0053】<高温滞留時の粘度変化>JIS K-7 210に従って、280℃、予熱時間5分および15分のB法フロー値を測定し、以下の式にしたがって、粘度変化率を求めた。

 $(-7 \ 20 \ [0054]$

予熱時間15分のB法フロー

粘度変化率(%)=-

----×100

予熱時間5分のB法フロー

す。

【0055】 <耐トラッキング性>IEC-112に従って、0.1%塩化アンモニウム水溶液、20m×20m、厚さ3mの比較トラッキング指数(CTI)を測定した。

【0056】<黒色性>色差計を用い、白色標準試料にて補正後、色見本(80m×50m、厚さ2m)の色相を測定し、明度(L)をもって黒色性を評価した。

【0057】実施例2

実施例1において、レゾルシノールビス(ジー2,6ーキシリル)ホスフェート(RBXP)にかえてハイドロキノンビス(ジー2,6ーキシリル)ホスフェート(HqBXP)(大八化学株式会社製 PX-201)を使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0058】実施例3

実施例1において、レゾルシノールピス(ジー2,6~キシリル)ホスフェート(RBXP)にかえてピスフェノールAピス(ジクレジル)ホスフェート(BABCP)(大八化学株式会社製 CR-741C)を使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0059】実施例4

実施例1において、レゾルシノールビス(ジー2, 6 ー キシリル)ホスフェート(RBXP)にかえてレゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート(RBPP)

(旭電化株式会社製 アデカスタプPFR)を使用した -4)量に換算すると0.1重量%〕を使用し、PET以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示 50 の使用量を40.4重量%から40.3重量%に変えた

【0060】実施例5

実施例1において、PETの使用量を40.4重量%から40.2重量%に、カーボンブラック(e-1)の使用量を0.1重量%から0.3重量%にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に30 示す。

【0061】 実施例6

【0062】実施例7

【0063】実施例8

実施例1において、カーボンプラックを使用せずに、カーボンプラック50重量%とPET50重量%の混合物をベント式45mmの同方向2軸押出機を用いて、260℃で溶融混練し、ペレット化して得たカーボンプラック含有PET樹脂を0.2重量%(カーボンプラック(e-4)量に換算すると0.1重量%)を使用し、PETの使用量を40、4重量%から40、3重量%に変えた

以外は実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。 【0064】実施例9

実施例1において、PETの使用量を40. 4重量%か ら25.4重量%に、メラミン・シアヌル酸付加物の使 用量を15重量%から30重量%にそれぞれ変更した以 外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示 す。

【0065】実施例10

実施例1において、PETの使用量を40.4重量%か ら38.9重量%に、エポキシ樹脂の使用量を1.5重 10 様にして実施した。結果を表1に示す。 量%から3.0重量%にそれぞれ変更した以外は実施例 1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0066】実施例11

実施例1において、PETの使用量を40.4重量%か ら32. 4重量%に、レゾルシノールビス(ジ-2, 6 ーキシリル)ホスフェートの使用量を12重量%から2 0 重量%にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にし て実施した。結果を表1に示す。

【0067】実施例12

メラミン・シアヌル酸付加物(B)と官能基含有化合物 (C) とを高速攪拌ミキサーで3分間攪拌することによ ってメラミン・シアヌル酸付加物(B)を官能基含有化 合物(C)で予め表面処理した後、熱可塑性ポリエステ ル樹脂(A)、リン系難燃剤(D)、カーボンプラック (E) および酸化防止剤を配合し、リポンプレンダーで 3分間攪拌混合し、ガラス繊維 (F) をガラスフィーダ ーを用いて押出機途中から添加した以外は実施例1と同

16

【0068】 実施例13

実施例1において、PETを使用せずに固有粘度が0. 8 5 dl/gで充分に乾燥したポリプチレンテレフタレー ト樹脂 (PBT) を使用した以外は実施例1と同様にし て実施した。結果を表1に示す。

[0069]

【表1】

実施例			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1 2	13
Æ	(A)	PET	40.4	40.4	40.4	40.4	40.2	40.4	40.4	40.3	25.4	38.9	32.4	40.4	i –
		PBT										İ			40.
	(B)		15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	30.0	15.0	15.0	15.0	15.
	(C)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	3.0	1.5	1.5	1.
合*1		RBKP	12.0				12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	20.0	12.0	12.
	(D)	EqBXP		12.0											Г
		BABCP	<u> </u>		12.0										
		RBPP			<u> </u>	12.0									
	(E)	e-1	1.0	0.1	0.1	0.1	0.3				0.1	0.1	0.1	0.1	0.
		e-2						0.1							
		8-3							0.1						
		8-4				•				0.2					
	(P)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	酸化防止剂		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.9	1.0
	UL-94 V		V-0	7-0	V-0	V-0	V-0	7-0	¥-0	7-0	V-D	V -0	¥-0	¥-0	V-0
5 9	引張強度(Hpa)		140	142	140	136	140	148	138	139	134	1457	135	145	132
	laod衡單強度 8° (J/m)		87	89	90	76	79	83	81	88	67	88	89	95	97
	HDT (t)		227	228	225	220	226	228	227	225	227	228	218	229	209
性	耐湿性	(%)	87	93	90	84	88	87	86	88	85	91	83	98	92
	B 払フに (10 c	c/sec)	37	35	42	48	38	39	40	41	35	38	50	37	57
	粘度変化 (%)	上率	98	101	96	105	96	94	93	95	99	90	102	99	109
	CTI(V)		475	450	475	475	400	425	450	450	525	475	450	475	425
ſ	上催		13.5	13.2	13.8	13.5	12.5	14.1	14.0	13.7	14.5	13.7	13.6	13.4	12.9

*1 単位:重量%

【0070】比較例1

実施例1において、メラミン・シアヌル酸付加物を使用 せずに、PETの使用量を40. 4重量%から55. 4 重量%にかえた以外は実施例1と同様にして実施した。 結果を表2に示す。

【0071】比較例2

実施例1において、エポキシ樹脂を使用せずに、PET の使用量を40.4重量%から41.9重量%にかえた す。

【0072】比較例3

実施例1において、レゾルシノールビス(ジー2、6 – キシリル)ホスフェートを使用せずに、PETの使用量 を40.4重量%から52.4重量%にかえた以外は実 施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0073】比較例4

実施例1において、カーボンブラックを使用せずに、P 以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示 50 ETの使用量を40.4重量%から40.5重量%にか

えた以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2 に示す。

【0074】比較例5

実施例1において、PETの使用量を40.4重量%から40.0重量%に、カーボンブラックの使用量を0. 1重量%から0.5重量%にそれぞれかえた以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0075】比較例6

実施例1において、PETの使用量を40.4重量%から39.5重量%に、カーボンブラックの使用量を0. 1重量%から1.0重量%にそれぞれかえた以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0076】比較例7

【0077】比較例8

実施例1において、カーボンブラックとして、平均粒径 20 が15nm、ジブチルテレフタレート吸油量が500ml/

100gのカーボンブラック (e-6) を使用した以外 は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。 【0078】比較例9

実施例1において、PETの使用量を40.4重量%から15.4重量%に、メラミン・シアヌル酸付加物の使用量を15重量%から40重量%にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す

【0079】比較例10

10 実施例1において、PETの使用量を40.4重量%から29.4重量%に、エポキシ樹脂の使用量を1.5重量%から12.5重量%にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0080】比較例11

実施例1において、PETの使用量を40.4重量%から17.4重量%に、レゾルシノールビス(ジー2,6ーキシリル)ホスフェートの使用量を12重量%から35重量%にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

20 [0081]

【表 2 】

比較到			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
配合 +i	(A)		55.4	41.9	52.4	40.5	40.0	39.5	40.4	40.4	15.4	29.4	17.4
	(B)			15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	40.0	15.0	15.0
	(C)		1.5		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	12.5	1.5
	(D) RBXP		12.0	12.0		12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	35.0
	(E)	e-i	0.1	0.1	0.1		0.5	1.0			0.1	0.1	0.1
		e-5							0.1				
		e-6								0.1			
ļ	(F) 酸化防止剂		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
3 7	UL-94V		not-V	V-0	not-Y	¥-0	9-0	A-0	9-0	V-2	7-0	¥-0	¥-0
	引張強度(Hpa)		151	87	153	140	138	139	142	111	114	144	101
	lzod街壁強度 (J/m)		96	41	. 95	77	79	80	71	44	45	91	31
	HDT (t)		221	195	229	227	226	225	228	225	220	229	156
牲	耐湿性 (%)		90	65	95	88	89	90	86	89	85	97	80
	B法フロー値 (10-*cc/sec)		58	42	8	38	39	41	40	36	27	29	61
	特度类	化率	100	255	88	61	97	101	97	100	102	68	122
	CTI	(V)	175	450	425	500	250	250	475	475	550	450	400
1	LE		14.2	13.9	14.0	87.9	11.8	11.5	23.5	14.5	15.0	14.0	14.1

≠ 1 単位:重量%

[0082]

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、高度な難燃性、優れた機械的強度、耐衝撃性、耐熱性、耐湿性、

流動性、熱安定性、耐トラッキング性、黒色性を有する とともに高温で滞留させても粘度変化が起こりにくいた め、電子・電気部品の用途に好適である。

18

フロントページの続き

 (51) Int. Cl. 6
 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所

 C 0 8 K 7/14
 KKF

 C 0 8 K 7/14
 KKF